

539, 513

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/055064 A2

(51) Internationale Patentklassifikation?: C08F 4/642,  
210/18, 210/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013423

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 59 243.8 17. Dezember 2002 (17.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖHLER, Katrin  
[DE/DE]; Düstere-Eichen-Weg 47B, 37073 Göttingen (DE). KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg  
52, 25421 Pinneberg (DE). EISENHARDT, Andrea  
[DE/DE]; Max-Tau-Strasse 30, 22529 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COPOLYMERS AND TERPOLYMERS FROM OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CO- UND TERPOLYMEREN AUS OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing copolymers and terpolymers from olefins with improved properties. The invention particularly relates to the production of ethylene/propene copolymers (EPR), ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM) and of additional copolymers of ethylene/propene, 1-olefins and of dienes with improved elastomeric properties due to their structural composition. The invention concerns, in particular, a method for producing EPR and EPDM rubbers by polymerizing ethylene, propene and, optionally, ethylidene norbornene in the form of diene at temperatures ranging from -20 to 150 °C by means of a titanium-containing mixed catalyst and donor-stabilized aluminum compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Ethylen/Propen-Copolymeren (EPR), Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere (EPDM) sowie weiterer Copolymere von Ethylen/Propen, 1-Olefinen und Dienen mit durch ihren strukturellen Aufbau hervorgerufenen verbesserten elastomeren Eigenschaften. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von EPR und EPDM-Kautschuken durch Polymerisation von Ethylen und Propen, gegebenenfalls Ethylidennorbornen als Dien bei Temperaturen zwischen -20 bis 150 °C mittels eines titanhaltigen Mischkatalysators und donorstabilisierten Aluminiumverbindungen.

WO 2004/055064 A2

## Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Ethylen/Propen-Copolymere (EPR), Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere (EPDM) sowie weiterer Copolymere von Ethylen/Propen, 1-Olefinen und Dienen mit durch ihren strukturellen Aufbau hervorgerufenen verbesserten elastomeren Eigenschaften. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von EPR und EPDM-Kautschuken durch Polymerisation von Ethylen und Propen, gegebenenfalls Ethylidennorbornen als Dien bei Temperaturen zwischen  $-20$  bis  $150$  °C mittels eines titanhaltigen Mischkatalysators und donorstabilisierten Aluminiumverbindungen.

### Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

Für die Herstellung von EPR und EPDM werden bisher entweder Träger-Katalysatoren auf der Basis von Titanverbindungen oder lösliche Systeme auf der Basis von Vanadium- oder Metallocen-Katalysatoren eingesetzt (Seppälä et al. [EU1994], Eur. Polym. J. 30,1111). Die so erzeugten Kautschuke finden Anwendung z.B. in Reifen, Schläuchen, Dachfolien, Kabelummantelungen, Dichtungen, und werden dazu mit Füllstoffen, Stabilisatoren, Antioxidanzien, Ölen, Gleitmitteln, Vulkanisationshilfsmitteln oder Schwefel versehen. Die Trägerkatalysatoren werden entweder durch Vermischen von Magnesiumhalogenid, einem oder mehreren Elektronendonatoren (interner oder externer) und Titantrichlorid oder aus feinkristallinem Titantrichlorid hergestellt, wobei als Aktivator Aluminiumalkyle dienen. Solche Katalysatoren sind beispielsweise von Govoni und Galli (1997), US Pat. 5698642 und von Kashiwa et al. (1984), Polym. Bull. 12, 362 beschrieben. Ein Nachteil dieser Katalysatorsysteme liegt darin, dass kristalline Ethylensequenzen gebildet werden können, die die Elastizität des Materials herabsetzen (Kakugo et al. (1989) Makromol. Ch. 190, 849). Ferner lässt sich der für EPDM-Elastomere notwendige Dienanteil nur schwer und mit erheblichen Kosten einbauen. Daher werden im Verfahren zur Herstellung dieser Po-

lymere als Katalysatorsysteme technisch lösliche Vanadium-Komplexe bevorzugt. Dieses ist jedoch sehr aufwendig, da im Anschluss an die Polymerisation Lösungsmittel und toxische Katalysatorreste entfernt werden müssen. Ferner werden bei der Aufarbeitung für die weitere Verarbeitung keine gut geeigneten Teilchenmorphologien erhalten. Daher werden neuerdings auch Synthesen in der Gasphase durchgeführt, wie sie im US Patent 4,508,842 beschrieben sind. Die dafür eingesetzten Katalysatoren sind jedoch noch nicht befriedigend temperaturstabil. Bei der wünschenswerten höheren Polymerisationstemperatur von 50 bis 95 °C ist die Lebenszeit der Katalysatorsysteme kurz, wodurch die Produktivität absinkt. Gleichzeitig werden im Falle der EPDM-Elastomere die Diene nicht gleichmäßig über die Polymerkette verteilt eingebaut, sondern konzentrieren sich auf kurze Polymerketten oder in den Enden. Der in diesem US-Patent beschriebene Katalysator wird durch Reaktion von Vanadiumtrichlorid, einem Elektronendonator, Hilfsmitteln und Siliziumdioxid-Trägern erhalten. Die Teilchenmorphologie ist zwar besser als bei den Titan-Systemen; dafür liegen auch hier Blöcke von isotaktisch verknüpften Propeneinheiten vor. Dies führt zu einer unerwünschten Hochtemperatur-Kristallinität.

#### Aufgabenstellung und Gegenstand der Erfindung

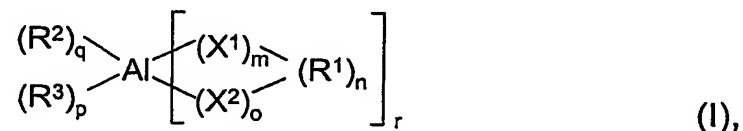
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren zur Verfügung zu stellen, durch das die gewünschten Polymere erhalten werden, die jedoch die aufgezählten Nachteile nicht aufweisen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, in diesem Verfahren einsetzbare Katalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Temperaturstabilität verbunden mit einer hohen Aktivität in der Co- und Terpolymerisation von Olefinen besitzen, in einfacher und preiswerter Weise herstellbar sind und Co- und Terpolymere mit technisch interessanten Eigenschaften liefern. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sollen dabei in großtechnischen Anlagen unter einfachen Bedingungen einsetzbar sein.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren wie es durch die Ansprüche 1 bis 14 charakterisiert ist sowie durch Co- und Terpolymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

## 5 Beschreibung der Erfindung

Durch Versuche wurde nun gefunden, dass sich die aufgezeigten Nachteile überwinden lassen, wenn Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

10



15 worin

$X^1$  NR, PR, O oder S, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

20  $X^2$  NRR', PRR', OR, SR, komplex-gebunden an Aluminium

25  $R^1$  lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyliden, Alkenylen, Arylen, Silylen, die Heteroatome wie N, P, O, S, F oder  $X^1$  oder  $X^2$  enthalten können, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

30  $R^2, R^3$  unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Silyl, H, F, Cl, Br, I oder  $X^2$ , die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

$R, R'$  unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Silyl oder H, die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

35 m 0, 1

n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; wenn  $n > 1$  kann  $R^1$  unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen annehmen

o 0, 1

p, q 0, 1, 2

r  $3 - p - q$

bedeuten, als Komponenten in Koordinationskatalysatoren zur Co- und Terpolymerisation von Olefinen in einem angepassten Verfahren eingesetzt werden.

Der Koordinations-Katalysator selbst besteht aus

(A) einer intramolekular Lewis-Basen stabilisierten Aluminiumorganyl-Verbindung der allgemeinen Formel (I),

(B) einem Titan- oder Vanadium-haltigen Mischkatalysator

(C) gegebenenfalls auch aus einem Träger auf der Basis von  $MgCl_2$ ,  $SiO_2$  oder  $SiO_2$  in Kombination mit  $MgCl_2$ .

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben im Koordinationskatalysator-System die Funktion des Cokatalysators, d.h. sie überführen den Katalysator in die katalytisch aktive Spezies und haben somit einen großen Einfluss auf die Aktivität und Produktivität des Katalysatorsystems.

Durch die intramolekular vorhandene Donorgruppe in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können diese Verbindungen neben den cokatalytischen Eigenschaften auch stereoselektivitätsvermittelnde Eigenschaften aufweisen.

In früheren Patenten wurde über den Einsatz Donoratom-stabilsierter Aluminiumorganyl-Verbindungen in der Homopolymerisation von Ethy-

len (EP0919557, EP1132409, DE10128299) und Propylen (DE10149785) berichtet. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich diese Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Cokatalysatoren in Co- und Terpolymerisationen als besonders geeignet erweisen, da sie im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten Triethylaluminium höheren Aktivitäten und einen höheren Comonomer-Einbau im Co- und Terpolymer aufweisen. Vorteilhafterweise können die gewünschten Polymere hergestellt werden unter Einsatz wesentlich geringerer Mengen des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems als bei Verwendung üblicher Katalysatorsysteme. Auch können die teuren Comonomere in kleinerem Überschuß zugesetzt werden. Auch können durch die Verwendung dieser Cokatalysatoren in Polymerisationsreaktionen im Vergleich zum Stand der Technik völlig neue Co- und Terpolymerfraktionen hergestellt werden können. Die Eigenschaften der erhaltenen Co- und Terpolymere liegen dabei in industriell interessanten Bereichen.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden zur Herstellung von metallorganischen Verbindungen herstellen. Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind beispielsweise in G. Bähr, P. Burba, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970), Z. Anorg. Allg.Chem. **2000**, 626, 2081, DE10128299 oder in DE10149785 beschrieben. Die genannten Dokumente zählen damit zur Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind gegenüber Sauerstoff, insbesondere des Sauerstoffs der Luft, und gegenüber dem Einfluss von Feuchtigkeit recht stabil. Sie besitzen eine ausgesprochen hohe Temperaturstabilität. Dieses trifft auch auf die mit Hilfe dieser Verbindungen hergestellten Koordinations-Katalysatoren zu. Weiterhin weisen entsprechende Koordinations-Katalysatorsysteme unter den Reaktionsbedingungen eine besonders hohe Beständigkeit auf. Sie neigen wesentlich weniger zur Deaktivierung gegenüber Verbindungen mit freien Elektronenpaaren, insbesondere solchen Verbindungen, die Heteroatome wie Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor enthalten.

Auch weisen sie eine höhere Toleranz gegenüber mehrfach ungesättigte Verbindungen / Comonomeren wie zum Beispiele Diene auf. Ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Co- und Terpolymerisationsreaktionen von Olefinen auf.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

In der allgemeinen Formel (I) sind unter linearem oder verzweigtem Alkyl lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 20 C-Atomen zu verstehen. Solche sind z. B. Methyl-, Ethyl-, i- und n-Propyl-Gruppen und als weitere Gruppen sind darunter jeweils die verzweigten und unverzweigten Isomeren des Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- usw. bis C<sub>20</sub> zu verstehen.

Unter Cycloalkylgruppen sind beispielsweise Cyclopentyl-, Cylohexyl- oder Cycloheptyl- Gruppen zu verstehen.

Alkenylgruppen wiederum sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie z. B. Vinyl-, Allyl- oder die isomeren Butenyl-Gruppen. Hierunter sind aber nicht nur die einfach ungesättigten sondern auch mehrfach ungesättigte Gruppen zu verstehen wie z. B. Pentadienyl.

Arylgruppen können beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-, Indenyl-, und andere kondensierte aromatische Gruppen sein.

Alkynylgruppen sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie Ethinyl, Propinyl, Butinyl usw. bis C<sub>10</sub> oder die entsprechenden isomeren Vertreter.

Silylgruppen können beispielsweise (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Si oder (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si sein.

Weiter sind in der allgemeinen Formel (I) unter linearem oder verzweigtem Alkylen lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 20

C-Atomen zu verstehen. Solche sind z. B. Methylen-, Ethylen-Gruppen und als weitere Gruppen jeweils die verzweigten und unverzweigten Isomeren des Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen- Heptylen-, Octylen- usw. bis C<sub>20</sub> zu verstehen.

5

Unter Cycloalkylidengruppen sind beispielsweise Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden- oder Cycloheptyliden-Gruppen zu verstehen.

10

Alkenylengruppen wiederum sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie z. B. Vinyl-, Allyl- oder die isomeren Butenylengruppen. Hierunter sind aber nicht nur die einfach ungesättigten sondern auch mehrfach ungesättigte Gruppen zu verstehen wie z. B. Pentadienyl.

15

Arylengruppen können beispielsweise Phenyl-, Naphthyl-, Indenyl-, und andere kondensierte aromatische Gruppen sein.

Silylengruppen können beispielsweise (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si oder (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si sein.

20

Insbesondere erfolgt die Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe durch Verwendung von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) als Cokatalysatoren, worin

25

X<sup>1</sup> entfällt,

X<sup>2</sup> für NRR' oder OR steht, komplex-gebunden an Aluminium,

30

R<sup>1</sup> für lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder Silyl steht,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> für lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl steht,

35

R, R' für lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder Silyl steht,



m 0,

n 2, 3, 4, 5, 6, 7,

5 o 1

p, q 1 und

10 r 1 ist.

Aus dieser Gruppe von Verbindungen haben sich wiederum Verbindungen, der allgemeinen Formel (I), worin

15  $R^1$  für lineares oder verzweigtes  $C_3$ - $C_5$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl steht,

$R^2$ ,  $R^3$  für lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht und

20 n 1, 2, 3, 4 ist,

als besonders geeignet für die Verwendung als Katalysatorkomponente in Co- und Terpolymerisationen von Olefinen erwiesen.

25 Insbesondere erfolgt daher die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe durch entsprechende Katalysatorsysteme, welche eine Aluminiumorganyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt aus der Gruppe

30 [3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,  
35 [4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium  
[4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium  
[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium  
[4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium  
[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium  
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
5 [2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
10 [2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,  
15 [2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
20 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
25 [3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,  
30 [3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,  
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
35 [2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
5 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
10 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
enthalten.

15 Durch Versuche wurde gefunden, daß sich insbesondere  
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
20 als Komponenten in diesen Koordinationskatalysatoren zur Copolymeri-  
sation von Olefinen eignen.

Dabei wurde durch die Versuche gefunden, dass sich insbesondere  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und  
25 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
als Cokatalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit Propen und  
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium  
zur Copolymerisation von Ethen mit Hexen eignen.

30 Weiterhin wurde durch Versuche gefunden, dass sich insbesondere  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
als Komponente in Koordinationskatalysatoren zur Terpolymerisation  
von Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen eignet.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung  
eines solchen Katalysatorsystems in Polymerisationsreaktionen von

Olefinen. Geeignete olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Ethylen, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alk-1-ene wie Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, ferner Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen oder aber Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen oder Norbornadien. Vorzugsweise verwendet man Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen, Butadien oder Ethylidennorbornen.

Wie oben schon gesagt, handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um sehr stabile Verbindungen, mit deren Hilfe vorteilhafter Weise ebenfalls sehr stabile Koordinations-Katalysatorsysteme erhalten werden, wodurch deren Herstellung, Lagerung und Gebrauch sich wesentlich unproblematischer gestaltet als bei bislang bekannten Systemen. Insbesondere kann auf den aufwendigen vollständigen Ausschluss von Sauerstoff, Luft und Feuchtigkeit in den bei den Co- und Terpolymerisationen eingesetzten Lösungsmitteln, Monomeren und Schutzgasen verzichtet werden.

Die Herstellung und Anwendung der Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise wie sie für das jeweilige System und den jeweiligen Einsatz üblich ist. Hierzu wird der Katalysator, je nach Verfahren geträgert oder ungeträgert, in einem Lösungsmittel, z. B. in einem Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan oder Toluol, gelöst bzw. suspendiert. Die Steuerung der Reaktion sowie die Gewinnung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt ebenfalls in völlig analoger Weise.

Wie bereits erwähnt, sind aufgrund der erhöhten Stabilität der Donorstabilisierten Aluminiumorganylverbindungen und der erheblich verringerten Empfindlichkeit der erhaltenen Katalysatorverbindungen alle Verfahrensschritte wesentlich problemloser und unter wesentlich weniger strikten Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen durchführbar. Dieses ermöglicht es daher, die genannten Polymerisationsreaktionen unter wesentlich preiswerteren Bedingungen herzustellen.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mit vorteilhaften Eigenschaften wie zum Beispiel höhere Aktivitäten und Produktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik werden gemäß der vorliegenden Erfindung durch Co- bzw. Terpolymerisation von Olefinen neue Polymere mit neuen oder auch erheblich verbesserten Eigenschaften zur Verfügung gestellt. Je nach Anwendungsbedürfnissen können Co-Katalysatoren ausgewählt werden, die für die jeweilige Polymerisation maßgeschneidert sind

In der Copolymerisation von Ethen und Propen werden bei Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bereits bei 30°C schon bis zu 6-fach höhere Aktivitäten und bis zu 20% höhere Einbauraten an Propen im Ethylen/Propen/Copolymer im Vergleich zum Stand der Technik mit  $\text{AlEt}_3$  gefunden. Die höchste, mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreichte Einbaurate an Propen im Ethen/Propen/Copolymer liegt bei 50%, die mit  $\text{AlEt}_3$  bei 37 %. Die erreichten Molmassen der Copolymere liegen im Bereich von 110.000 bis 1.200.000 g/mol. Im Vergleich dazu wurden mit  $\text{AlEt}_3$  als Cokatalysator Molmassen zwischen 50.000 und 1.100.000 g/mol gefunden.

Unter Variation des molaren Verhältnisses der Monomere und der Verfahrensbedingungen ist es auch möglich, solche Copolymere mit niedrigeren oder höheren Einbauraten zu erhalten und damit Polymere herzustellen mit Eigenschaften, die einen weiteren Bereich der Eigenschaften abdecken. Unter geeigneten Bedingungen ist es möglich, Ethylen/Propen-Copolymere mit Molmassen im Bereich von 50 000 bis 1 500 000 g/mol herzustellen, worin das molare Ethylen/Propen-Verhältnis im Bereich von 1 : 99 bis 99 : 1 liegt.

In der Terpolymerisation von Ethen, Propen und Ethylidennorbornen haben sich in durchgeführten Versuchen bei Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis zu 2-fach höhere Aktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik mit  $\text{AlEt}_3$  ergeben. Bei einem Ansatz von Ethylen/Propylen/Ethylidennorbornen im Verhältnis von 30/60/10 wurde ein Terpolymer mit der technisch interessanten Zusammensetzung von  $x_{\text{Ethylen}}:0.75$ ,  $x_{\text{Propylen}}:0.2$ ,  $x_{\text{Ethylidennorbornen}}:0.05$  mol-% gefunden, welches eine Molmasse von 100.000 g/mol und einen Glasübergangs-

punkt von  $T_g = -53\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist, und bestens den industriellen Anforderungen entspricht. Dieses Terpolymer konnte bisher nach dem Stand der Technik mit  $\text{AlEt}_3$  als Cokatalysator nicht hergestellt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weisen im Vergleich zu  $\text{AlEt}_3$  eine große Toleranz gegenüber Dienen auf. Allein das Vorhandensein von Ethylidennorbornen (ENB) in der Olefinmonomer-Ausgangslösung (Ethylen, Propylen, ENB) führt bei Verwendung von  $\text{AlEt}_3$  nicht nur zum Aktivitätseinbruch und Nichteinbau von ENB, sondern auch dazu, dass Propen nahezu nicht in die Polymerkette eingebaut wird, obwohl in der Ethen-Propen-Copolymerisation durchaus Propen in die Polymerkette eingebaut wird.

Durch geeignete Variation der Verfahrensbedingungen ist es möglich Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymere mit einem Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Verhältnis im Bereich von  $x_{\text{Ethylen}}: 0.5 - 0.9$ ,  $x_{\text{Propylen}}: 0.05 - 0.3$ ,  $x_{\text{Ethylidennorbornen}}: 0.05 - 0.2$  mol, und einer Molmasse im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol herzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Art des Heteroatoms in den Lewis-Basen-stabilisierten Aluminiumorganylen die Eigenschaften der Co- und Terpolymere erheblich beeinflusst werden können.

Die Polymerisationsverfahren in Gegenwart der erfindungsgemäßen Cokatalysatoren zur Herstellung der Copolymeren sind nicht auf eine festgelegte Methode beschränkt. Vorteilhafterweise können Bedingungen wie bei Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems oder eines Kaminsky-Katalysatorsystems gewählt werden.

Zum Beispiel können Masse- oder Substanzpolymerisationen, worin Monomere als Lösungsmittel verwendet werden, Lösungspolymerisationen in einem geeigneten Lösungsmittel, Suspensionspolymerisationen in einem geeigneten inaktiven Lösungsmittel und Gasphasenpolymerisationen unter Einfluss eines geeigneten Drucks vorteilhaft in Gegenwart der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Komponenten eines Katalysatorsystems durchgeführt werden,

solange die hergestellten Copolymere bzw. Terpolymere die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Die Polymere können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich hergestellt werden. Zwar wird dadurch die Konstitution der Polymere nicht völlig verändert, jedoch ist es notwendig, in jedem Polymerisationsverfahren bestimmte Parameter in geeigneter Weise zu kontrollieren und durch Wahl eines geeigneten erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystems zu optimieren. Auch spielen die Wahl der Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomere, die Vermischung durch geeignete Maßnahmen, die eingestellten Reaktionstemperaturen, Trennmethoden und dergleichen eine Rolle und können optimiert werden.

Besonders gute Polymerisationsergebnisse wurden mit den erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystemen in Lösungspolymerisationen erzielt. Dementsprechend werden im folgenden Beispiele für dieses Polymerisationsverfahren gegeben, welches auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Zur Durchführung des Verfahrens können die einzelnen Komponenten (A), (B) und (C) vorab zu einem direkt einsetzbaren Katalysatorsystem konfektioniert werden. Beispielsweise können die Komponenten vorab miteinander in geeigneter Weise vermischt werden und anschließend zur Polymerisation eingesetzt werden. Sie können aber auch erst im Polymerisationsgemisch miteinander vermischt werden. Wenn notwendig, können die Katalysatorkomponenten auf einem Träger auf der Basis von  $MgCl_2$ ,  $SiO_2$  oder  $SiO_2$  in Kombination mit  $MgCl_2$  aufgebracht sein. Unter anderem können als Lösungsmittel für die Konfektionierung der Katalysatorkomponenten inerte Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan, Pentan, Hexan, Oktan, Dekan, zyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Ethylenchlorid, Chlorbenzol und Dichlormethan oder deren Gemische verwendet werden. Temperatur, Druck, Gasatmosphäre und Dauer werden während des Herstellungsverfahrens in bekannter Weise gewählt. Es versteht sich von selbst, dass niedrige Temperaturen eine längere Reaktionsdauer erforderlich machen. Jedoch kann eine zu ho-

he Temperatur die erzielbare Aktivität des Katalysatorsystems reduzieren. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des Katalysatorsystems bei einer Temperatur, bei der auch die Polymerisationsreaktion erfolgt.

5 Vorzugsweise erfolgen die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymerisationen bei Temperaturen in einem Bereich von  $-20$  bis  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt in einem Bereich von  $0 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

10 Auch bei Verwendung der erfindungsgemäßen Cokatalysatorsysteme für die Lösungspolymerisation ist der Fachmann in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels an sich nicht eingeschränkt soweit sich die Lösungsmittel in der Polymerisation inert verhalten. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Ethylbenzol, oder cyclische Kohlenwasserstoffe  
15 Cyclopentan, Methylcyclohexan oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Dichlormethan, oder deren Gemische. Auch ist es möglich, ein Monomer als Lösungsmittel und im Überschuss einzusetzen, so dass es als Lösungsmittel dient, sofern dadurch die Zusammensetzung des gewünschten Copolymers nicht ungünstig beeinflusst  
20 wird.

Um ein Terpolymer mit den gewünschten Eigenschaften gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen, ist neben der Wahl eines optimal  
25 geeigneten Cokatalysatorsystems die Einstellung der Polymerisationstemperatur während der Reaktion sehr wichtig. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es dem Fachmann möglich, durch verschiedene ihm bekannte Methoden den optimalen Temperaturbereich für die Herstellung eines Co- oder Terpolymers mit den gewünschten Eigenschaften zu  
30 bestimmen. Insbesondere ist ihm dieses möglich durch Erstellung einer Parametermatrix, in welcher alle Reaktionsparameter einfließen, mit deren Hilfe ein Versuchsplan abgearbeitet wird.

35 Erfindungsgemäß liegen die Polymerisationstemperaturen im allgemeinen in einem Bereich von  $-20$  bis  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt in einem Bereich von  $0 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Co- und Terpolymere mit besonders guten Eigen-



schaften werden durch die Lösungspolymerisation insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 100°C, erhalten. Ganz besonders gute Ergebnisse werden bei Temperaturen von 30 – 100 °C erzielt.

- 5 Wenn die Temperatur zu niedrig gehalten wird, sinkt die Katalysatoraktivität, so dass die Polymerisationsreaktion abgebrochen wird. Wenn dagegen die Temperatur zu hoch eingestellt ist, sinkt möglicherweise die Katalysatoraktivität, was eventuell auf eine Zersetzung zurückzuführen ist. Andererseits kann es in diesem Fall auch zu unerwünschten
- 10 Nebenreaktionen kommen, bzw. ebenfalls zu einem Abbrechen der Polymerisationsreaktion. Dementsprechend ist die Polymerisationstemperatur durch den Fachmann so zu wählen, dass eine hohe Katalysatoraktivität gewährleistet ist, wodurch eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der gesamten Reaktionszeit sichergestellt ist und ein Co- oder Terpolymer erhalten wird mit den gewünschten Eigen-
- 15 schaften, d. h. mit den entsprechenden Comonomer-Einbauraten, einem ausreichend hohen Molekulargewicht bei geringer Kristallinität und mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften.
- 20 Es ist dem Fachmann möglich, den Verlauf der Polymerisationsreaktion durch verschiedene Analysemethoden zu verfolgen. Beispielsweise ist es möglich, durch kontinuierliche Probenahme die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs durch verschiedenste spektroskopische Methoden zu verfolgen, wie beispielsweise durch IR, NMR, usw. oder direkt
- 25 die Monomer-Verbrauchsmengen während der Polymerisation zu messen.

- 30 Die Abtrennung des Reaktionsprodukts kann gemäß der vorliegenden Erfindung nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Diese Methoden schließen das einfache Abdestillieren des Lösungsmittels ebenso ein wie eine Wasserdampfdestillation zur Lösungsmittelentfernung oder die Zugabe von Methanol zur Ausfällung; aber auch andere Methoden sind geeignet. Das Produkt kann abgetrennt, gesammelt und getrocknet werden.

Es wurde gefunden, dass in Ethylen-Copolymere, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, 30 – 90 Gew.-% Ethylen eingebaut worden sind. Diese Polymere weisen eine  
5 Glassübergangstemperatur von weniger als  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise niedriger als  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Die durch die Versuche hergestellten und erfindungsgemäßen Polymere weisen darüber hinaus Dichten von weniger als  $0,89\text{ g/cm}^3$  auf. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auch bei Molekulargewichten  $M_w$  höher als 100 000 g/mol bei einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  für die Verarbeitung außerordentlich günstige Viskositäten auf. In jedem Fall liegen sie niedriger als  $\eta = 8.0\text{ dl/g}$  aber höher als  $\eta = 1.0\text{ dl/g}$ .  
10

Wie aus dem vorher Beschriebenen zu entnehmen ist, ist die Kontrolle des Molekulargewichts des hergestellten Polymerprodukts eines der  
15 wichtigen Charakteristika. Dieses kann entscheidend durch die Wahl des Katalysatorsystems, durch das eingesetzte molare Verhältnis der eingesetzten Monomere zueinander, die Polymerisationstemperatur, aber auch durch den Druck während der Polymerisationsreaktion stark beeinflusst werden, so dass durch das erfindungsgemäße Verfahren  
20 Polymere mit sehr unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten hergestellt werden können. Durch Versuche wurde gefunden, dass insbesondere bei der Wahl des Cokatalysatorsystems die Komponente (A) einen entscheidenden Einfluss sowohl auf das Molekulargewicht als auch auf die Zusammensetzung des erhaltenen Polymers hat.  
25

In diesem Zusammenhang hat es sich gezeigt, dass die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystemen ausgewählt aus der Gruppe  
30

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
35 [3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,

- [4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium  
[4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium  
[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium  
[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium  
5 [4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium  
[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium  
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
10 [2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,  
15 [2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,  
[2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
20 [2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
25 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
[3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,  
30 [3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,  
[3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,  
35 [3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,  
[3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,

5 [2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
[2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,  
[2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
10 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium und  
15 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium

zu Co- oder Terpolymeren mit besonders günstigen Eigenschaften führen.

20 Hierunter haben sich wiederum die Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
25 als besonders geeignet als Komponenten in Koordinationskatalysatoren für die Copolymerisation von Olefinen erwiesen. Insbesondere  
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium, [3 -  
(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium und  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium führen in Polymeri-  
30 sationsreaktionen zu einem erhöhten Einbau von Propen im Polymermolekül. Einen entsprechenden Effekt wird in der Copolymerisation von Ethen und Hexen durch [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium bewirkt.

35 Zur Terpolymerisation von Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen hat sich

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium

als besonders geeignet als Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Koordinationskatalysatoren erwiesen. Durch Verwendung eines solchen Katalysatorsystems konnten überraschenderweise Terpolymere erhalten werden, die mit bisher bekannten Katalysatorsystemen nicht herstellbar waren.

Die in den Beispielabbildungen 1 - 3 dargestellten Tabellen zeigen die Ergebnisse ausgewählter Co- bzw. Terpolymerisationsversuche.

Es sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmten Propen- bzw. ENB-Einbauraten dargestellt, die bei einem gewählten Co- bzw. Terpolymerisationsansatz in Abhängigkeit des verwendeten Aluminium-Alkyls in Kombination mit auf Magnesiumdichlorid geträgertem Titan-tetrachlorid erreicht worden sind. Die Polymerisationen wurden dabei so durchgeführt, wie es bereits oben unter „Durchführung der Co- und Terpolymerisation“ und „Polymerisationsbedingung“ beschrieben ist.

Während der Durchführung der Polymerisationen wurden zwei verschiedene Polymerfraktionen erhalten, die durch die weitere Aufarbeitung voneinander getrennt werden können und separat analysiert werden können. Wie auch in den Abbildungen wiedergegeben, werden daher in den meisten Fällen zwei verschiedene Datensätze für einen Polymerisationsansatz erhalten.

In den Abbildungen sind des weiteren die thermischen Eigenschaften der Polymere in Form von Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen angegeben. Im Fall der Polymere mit besonders interessanten Zusammensetzungen ist zusätzlich die molare Masse mit angegeben, um zu verdeutlichen, dass die Polymercharakteristika den technischen Anforderungen entsprechen.

Um die verschiedenen Aluminium-Alkyle hinsichtlich der Produktivität vergleichen zu können, sind in den Abbildungen die Werte der erzielten Polymerisationsaktivitäten vergleichend dargestellt.

Die in den Abbildungen dargestellten Ergebnisse wurden unter den folgenden Bedingungen erzielt:

**Ethen/Propen-Copolymerisation bei  $T_p = 30\text{ °C}$ , E/P = 0,4/0,6**

5

Monomer-Gesamtkonzentration:	2 mol/l
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> -Konzentration:	$5 \cdot 10^{-5}$ mol
Aluminium-Alkyl-Konzentration:	$5 \cdot 10^{-4}$ mol
Al/Ti-Verhältnis:	10
Polymerisationszeit:	60 min

10

**Ethen/Propen-Copolymerisation bei  $T_p = 60\text{ °C}$**

Monomer-Gesamtkonzentration:	1 mol/l
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> -Konzentration:	$1,25\text{--}2,5 \cdot 10^{-5}$ mol
Aluminium-Alkyl-Konzentration:	$1,25\text{--}2,5 \cdot 10^{-4}$ mol
Al/Ti-Verhältnis:	10
Polymerisationszeit:	60 min

15

20

**Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation bei  $T_p = 60\text{ °C}$ , E/P/ENB = 0,3/0,6/0,1**

25

Monomer-Gesamtkonzentration:	0,6 mol/l
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> -Konzentration:	$2,5 \cdot 10^{-5}$ mol
Aluminium-Alkyl-Konzentration:	$2,5 \cdot 10^{-4}$ mol
Al/Ti-Verhältnis:	10
Polymerisationszeit:	60 min

30

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht

35

geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

5

### Beispiele

#### **Durchführung der Co- und Terpolymerisation**

10 Die Polymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem 1-l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei ein aufgegebener Argondruck von 4 bar mehrere Minuten konstant bleiben mußte. Dann wurde eine  
15 Stunde unter Ölpumpenvakuum aufgeheizt. Dabei wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 95 °C gebracht. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gebracht und dann beschickt. Die Temperatur wurde während der Reaktion mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  °C eingehalten. Für die Lösungspolymerisationen wurden im Argongegenstrom zunächst die gewählte Mengen an Toluol  
20 (400 ml) und  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -Suspension vorgelegt und dann gegebenenfalls die jeweils benötigte Menge des flüssigen Monomers (ENB) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung erst mit Propen und dann mit Ethen gesättigt. Nach beendeter Sättigung wurde die Polymerisation durch Einspritzen der Aluminiumalkyl-Lösung mittels einer Hamilton-Spritze gestartet. Während der Reaktion wurde Ethen nachdo-  
25 siert, so dass der Gesamtdruck während der Reaktion konstant blieb. Da sich die Monomerzusammensetzung des Ansatzes im Falle der Co- und Terpolymerisationen laufend ändert, wurden die Reaktionen so früh abgebrochen, dass der Umsatz der nicht nachdosierten Komponenten  
30 jeweils 5-10 % nicht überstieg. Die Reaktion wurde beendet, indem der Katalysator durch das Einspritzen von 5 ml Ethanol, welches zur Stabilisierung der Doppelbindungen im Polymer mit 2,6-Di-<sup>tert</sup>butyl-*p*-kresol gesättigt war, zerstört wurde. Die gasförmigen Monomere wurden vorsichtig in den Abzug entlassen. Im Falle der Ethen/Propen-Homo- und  
35 Copolymerisationen wurden die Reaktionen durch Zugabe von Ethanol beendet. Für die Polymerisationen, bei denen das kinetische Profil der

Reaktion erfasst werden sollte, wurde der Verlauf der Ethen-Nachdosierung mit Hilfe eines 4-Kanal Flow-Computers RS232 der Firma Westphal Mess- und Regeltechnik und eines mass-flow-contollers 5850 TR der Firma Brooks erfasst.

5

### **Co- und Terpolymeraufarbeitung**

#### Toluol-unlösliche Polymere

10 Die Toluol-unlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in ca. 300 ml einer Waschlösung aus demineralisiertem Wasser, Ethanol und konzentrierter Salzsäure (7:2:1) gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Polymere erst mit einer halbgesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mehrfach mit demine-  
15 ralisiertem Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wurde dann bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

#### Toluol-lösliche Polymere

20 Die Toluol-löslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und ebenfalls mit der oben erwähnten Waschlösung über Nacht gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Toluol und eventuelle Rückstände flüssigen Monomers  
25 wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Abschließend erfolgte auch hier die Trocknung bei 40-60 °C im Ölpumpenvakuum.

### **Polymerisationsbedingungen**

30 Lösungsmittel: Toluol  
TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-Suspension: 0.05 M in Toluol ( $c_{\text{Kat}} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ )  
Aluminium-Organyl: Lösungen in Toluol (0.25 M)  
T<sub>p</sub> = 30 oder 60 °C  
35 Al / Ti-Verhältnis = 10 oder 20



Ergebnisse durchgeführter Versuche sind in den Abbildungen 1 bis 3 wiedergegeben.

5

10

15

20

25

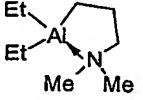
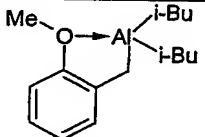
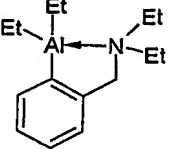
30

35

**Beispiel 1: Ethen/Propen/Copolymerisation**

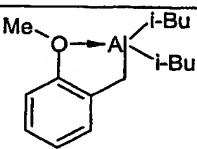
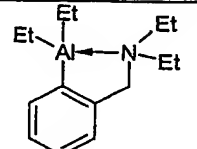
$T_p = 30^\circ\text{C}$ , Ethen/Propen = 0.4/0.6.

Aktivität in  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$ .

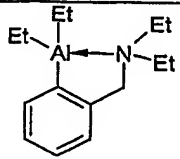
		Phase	mol% Propen	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	Aktivität
a)		kristallin	10	123	-	630
		amorph	45	-	-50	100
b)		kristallin	5	120	-	170
		amorph	37	-	-65	40
c)		kristallin	10	123	-	350
d)	$\text{AlEt}_3$	kristallin	7	122	-	55
		amorph	37	-	-68	110

Zu Beispiel a) befinden sich im Anhang (Fig. 1)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ethen-Propen-Copolymere mit unterschiedlichem Einbau an Propen, erhalten mit dem Cokatalysator [3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium.

**Beispiel 2: Ethen/Propen/Copolymerisation** $T_p = 60^\circ\text{C}$ , Ethen/Propen = 0.4/0.6.Aktivität in  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$ .

		Phase	mol% Propen	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_\mu$ [g/mol]	Akti- vität
a)		kristallin	4	117	-	1.200.000	400
		amorph	32	-	-69	130.000	80
b)		kristallin	13	102	-	410.000	300
		amorph	36	-	-51	160.000	280
c)	$\text{AlEt}_3$	kristallin	3	108	-	1.100.000	75
		kristallin	23	65	-	54.000	20

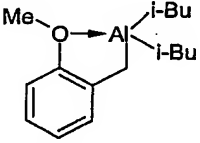
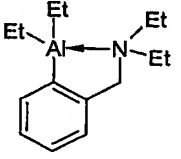
Ethen/Propen = 0.1/0.9.

		Phase	mol% Propen	$T_g$ [°C]	$M_\mu$ [g/mol]	Aktivität
d)		amorph	50	-44	110.000	950

**Beispiel 3: Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

$T_p = 60^\circ\text{C}$ , Ethen/Propen/Ethylidennorbornen = 0.3/0.6/0.1.

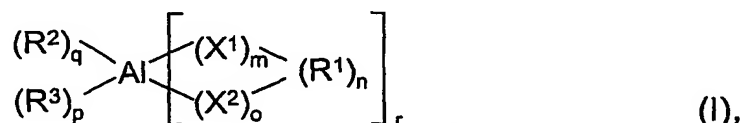
Aktivität in  $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$ .

		Phase	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$M_\mu$ [g/mol]	Akti- vität
a)		kristallin	116	-	-	65
b)		kristallin	93	-	-	80
		amorph	-	-53	100.000	55
c)	$\text{AlEt}_3$	kristallin	122	-	-	55

Die Zusammensetzung der amorphen Phase des Terpolymers erhalten mit dem Cokatalysator [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium beträgt  $x_{\text{Ethen}} = 75$ ,  $x_{\text{Propen}} = 20$ ,  $x_{\text{Ethylidennorbornen}} = 5$ .

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Co- oder Terpolymeren aus Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$X^1$  NR, PR, O oder S, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

$X^2$  NRR', PRR', OR, SR, komplex-gebunden an Aluminium

$R^1$  lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyliden, Alkenylen, Arylen, Silylen, die Heteroatome wie N, P, O, S, F oder  $X^1$  oder  $X^2$  enthalten können, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

$R^2, R^3$  unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Silyl, H, F, Cl, Br, I oder  $X^2$ , die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

$R, R'$  unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Silyl oder H, die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

$m$  0, 1

$n$  1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; wenn  $n > 1$  kann  $R^1$  unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen annehmen

o 0, 1

p, q 0, 1, 2

5 r 3 - p - q

bedeuten, als Komponenten bzw. Cokatalysatoren (A) in Koordinations-Katalysatorsystemen verwendet werden, wobei letztere wiederum aus (A), (B) einem Titan- oder Vanadium-haltigen Mischkatalysator und gegebenenfalls (C) einem Träger auf der Basis von  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  in Kombination mit  $\text{MgCl}_2$  bestehen.

2. Verfahren gemäß Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsreaktionen als  
15 Masse- oder Substanzpolymerisationen, worin Monomere als Lösungsmittel verwendet werden, Lösungspolymerisationen in einem geeigneten Lösungsmittel, Suspensionspolymerisationen in einem geeigneten inaktiven Lösungsmittel oder als Gasphasenpolymerisationen durchgeführt werden.

3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) zur Konfektionierung des Koordinations-Katalysatorsystemen vor ihrem Einsatz in der Polymerisationsreaktion in einem  
25 inerten Kohlenwasserstoff wie Propan, Butan, Pentan, Hexan, Octan, Decan, cyclischen Kohlenwasserstoff wie Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol oder Xylol, einem Halogenkohlenwasserstoff wie Ethylenchlorid, Chlorbenzol oder Dichlormethan  
30 oder deren Gemische als Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden.

4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsreaktion als Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wobei ein  
35 aromatischer Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol, Xylol oder

Ethylbenzol, oder ein cyclische Kohlenwasserstoff wie Cyclopentan oder Methylcyclohexan oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan, oder Octan, oder ein Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan oder deren Gemische oder ein Monomer als Lösungsmittel eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Co- oder Terpolymerisation bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  bei einem Druck im Bereich von Normaldruck bis 6 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Co- oder Terpolymerisation bei einer Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine mindestens zwei olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe Ethylen,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alk-1-ene wie Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, ferner Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen oder Norbornadien verwendet werden.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine mindestens zwei olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen, Butadien und Ethylidennorbornen verwendet werden.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine für die Copolymerisation Ethen und Propen oder Ethen und Hexen oder Ethen und Okten verwendet werden.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine für die Terpolymerisation Ethen, Propen und Ethylidennorbornen verwendet werden.

5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,

10 [3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium

15 [4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium

[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium

20 [2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,

25 [2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,

[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,

30 [2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,

[2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,

35 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,



[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
 5 [3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,  
 [3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,  
 [3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,  
 [3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,  
 [3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,  
 10 [3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,  
 [3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,  
 [3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,  
 [3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,  
 [2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
 15 [2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,  
 [2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
 [2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,  
 [2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,  
 [2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
 20 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,  
 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,  
 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,  
 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,  
 25 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,  
 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,  
 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium und  
 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium  
 als Komponenten bzw. Cokatalysatoren in Koordinations-  
 30 katalysatorsystemen verwendet werden.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

35 [2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
 [3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen für die Co-  
und Terpolymerisation von Olefinen verwendet werden.

5

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der  
Gruppe

10

[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,  
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und  
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen für die Co-  
polymerisation von Ethen mit Propen verwendet werden.

15

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, da-  
durch gekennzeichnet, dass

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium  
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen zur Copoly-  
merisation von Ethen mit Hexen verwendet werden.

20

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, da-  
durch gekennzeichnet, dass

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium  
als Komponente in Koordinationskatalysatoren zur Terpolymerisati-  
on von Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen verwendet wird.

25

16. Ethylen/Propen-Copolymer mit einer Molmasse im Bereich von  
50 000 bis 1 500 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß  
der Ansprüche 1 bis 14.

30

17. Ethylen/Propen-Copolymer gemäß Anspruch 16, mit einem molaren  
Ethylen/Propen-Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1.

35

18. Ethylen/Propen-Copolymer mit einem molaren Ethylen/Propen-  
Verhältnis von 50 : 50 und einer Molmasse im Bereich von 100 000

bis 200 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

5 19. Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymer mit einem Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Verhältnis von

$x_{\text{Ethylen}}: 0.5 - 0.9$ ,  $x_{\text{Propylen}}: 0.05 - 0.3$ ,  $x_{\text{Ethylidennorbornen}}: 0.05 - 0.2$  mol, einer Molmasse im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

10 20. Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymer mit einem Ethylen/Propen/Ethylidennorbornen-Verhältnis von

$x_{\text{Ethylen}}: 0.75$ ,  $x_{\text{Propylen}}: 0.2$ ,  $x_{\text{Ethylidennorbornen}}: 0.05$  mol, einer Molmasse von 100.000 g/mol und einem Glasübergangspunkt von  $T_g = -53^\circ\text{C}$ , erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

20

25

30

35

1 / 1

FIG. 1

